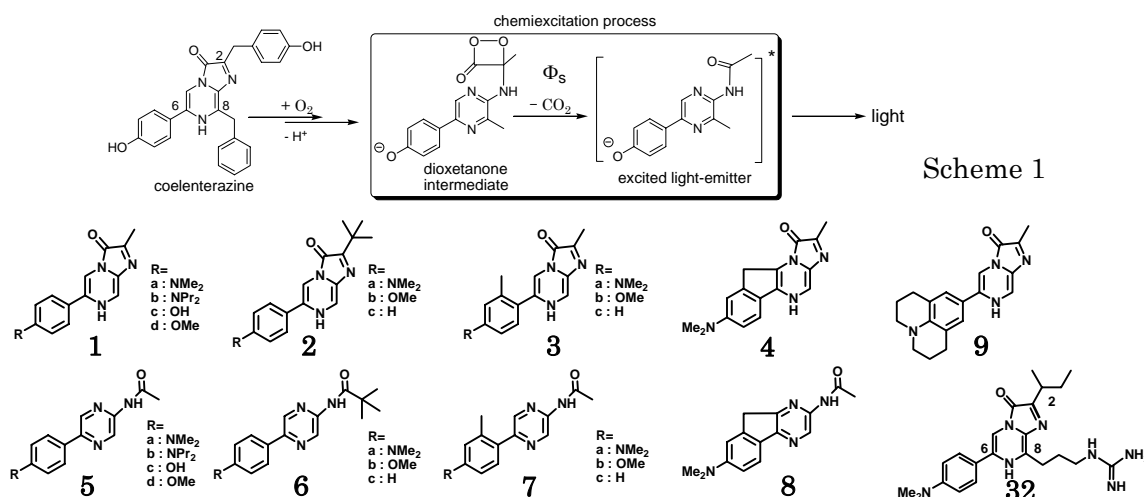


修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 電気通信学研究科 量子・物質工学 専攻 博士前期課程		
氏 名	大庭 洋志	学籍番号	0633009
論 文 題 目	イミダゾピラジノン生物・化学発光系の反応機構に関する研究 ：基質構造と化学発光特性の相関		

【序論】ウミホタルやオワンクラゲの生物発光基質はイミダゾピラジノン環を基本骨格に持つ。例えばオワンクラゲの基質セレンテラジンの構造を Scheme 1 に示した。これらの生物発光は高効率な(ca.20~30%)特徴を持つ。本研究では、この高効率性を実現する反応機構を明らかにするため、生物発光反応のモデルとしてイミダゾピラジノン誘導体の化学発光特性に及ぼす置換基効果を調べた。特に、発光量子収率の決定に重要な化学励起過程(ジオキセタノン中間体の熱分解による励起分子生成過程, Scheme 1)のメカニズムを明らかにするため、種々の構造を持つイミダゾピラジノン誘導体の化学発光特性、特に量子収率を詳細に解析した。



【本論】本研究では、イミダゾピラジノン誘導体 **1a-c**, **2a-c**, **3a-c**, **4**, **9** を用いた。6 位のフェニル基上の置換基 R を変える(**a-c**)と共に、立体障害の効果を調べるための *tert*-ブチル置換体 **2a-c**、6 位のベンゼン環とイミダゾピラジノン環の共役の効果を調べるための誘導体 **3a-c** と **4**、また電子供与性の強い置換基であるユロリジンを 6 位に導入した **9** を用いた。それぞれの発光種であるアミドピラジニン誘導体 **5-8** も同様に合成した。2 つの基本的な反応条件で、イミダゾピラジノン誘導体の化学発光測定を行ない、発光量子収率 Φ_{CL} を決定した。ここから化学発光量子収率 Φ_{CL} が高い基質と条件を見出した。この Φ_{CL} が高い基質に対応したアミドピラジニン誘導体 **5-8** の蛍光測定と化学発光の生成物分析を行ない、量子収率と励起状態の性質の解析を行なった。これらの結果より、一重項励起状態の生成効率 Φ_s を向上させる分子構造的な要因を明らかにした。この分子構造要因を基に、ジオキセタノン中間体からの高効率な化学励起メカニズムを提案した。

また生物発光と化学発光の相関を明らかにするため、ウミホタルルシフェリンアナログ **32** の合成に成功した。**32** はイミダゾピラジノン環の 6 位にルシフェリンのインドリル基の代わりに化学発光の高効率化に働いたジメチルアミノフェニル基を有するアナログである。